



UNIVERSITÀ DI PISA

DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE

Laurea triennale in Chimica (L – 27)

Curriculum METODOLOGICO

**STUDIO COMPUTAZIONALE DELLO STATO ELETTRONICO DI
TRIPLETTO E DEL SUO RUOLO NELLA REAZIONE DI
FOTOISOMERIZZAZIONE SENSITIZZATA
DELL'AZOBENZENE**

Giacomo Melani

Relatore

Prof. Maurizio Persico

Tutor universitario

Dott. Gennaro Pescitelli

Candidato

Giacomo Melani

Sessione di laurea 22/04/2013

Anno accademico 2011/2012

“Non so come io appaia al mondo, ma per quel che mi riguarda mi sembra di essere stato solo come un fanciullo sulla spiaggia che si diverte nel trovare qua e là una pietra più liscia delle altre o una conchiglia più graziosa, mentre il grande oceano della verità giace del tutto inesplorato davanti a me.”

Isaac Newton, *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*

Indice

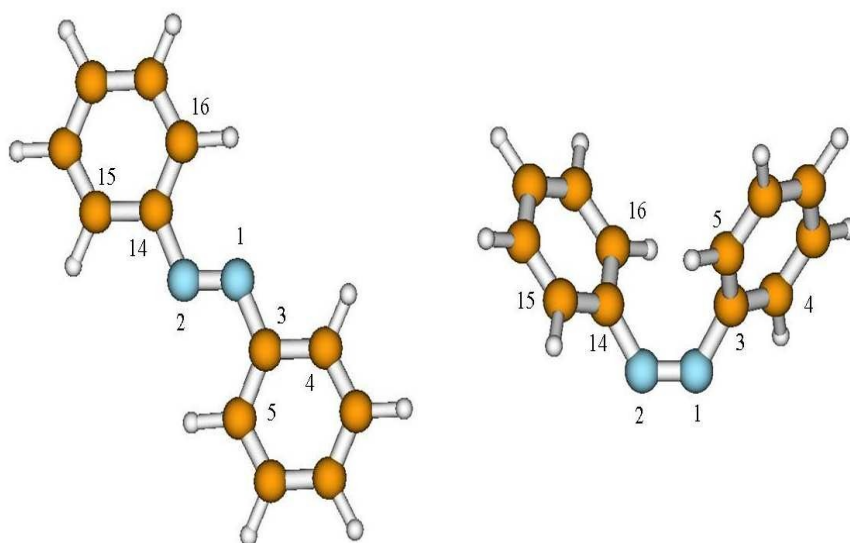
1. Introduzione	1
2. Fotofisica dell'azobenzene	4
2.1 Strutture e geometrie molecolari	4
2.2 Gli stati di singoletto: i dati sperimentali	4
2.3 Gli stati di tripletto: i dati sperimentali	5
3. Gli stati di tripletto dell'azobenzene	7
3.1 Gli stati elettronici di tripletto: una definizione teorica	7
3.2 Lo studio teorico dei tripletti: lo stato dell'arte	9
4. Lo stato elettronico T_1: uno studio computazionale	13
4.1 Metodi di calcolo e ottimizzazioni di geometria: la teoria	13
4.2 Metodi di calcolo e ottimizzazioni di geometria: i risultati	14
4.3 PES e curve di isomerizzazione: lo stato T_1	18
4.4 PES e curve di isomerizzazione: confronto fra T_1 ed S_0	21
5. Conclusioni	24
Bibliografia	28

Capitolo 1

Introduzione

L'azobenzene (Fig. 1.1 e 1.2) e i suoi derivati sono composti usati molto spesso per costruire materiali fotomodulabili e dispositivi molecolari. La principale caratteristica di questo tipo di molecole è l'efficiente e reversibile fotoisomerizzazione *trans* \rightarrow *cis* e *cis* \rightarrow *trans* che avviene senza processi secondari. Un vantaggio importante è che nell'UV, a circa 320 nm, l'isomero *trans* assorbe molto di più del *cis*, mentre il viceversa si verifica nel visibile, a circa 450 nm. Quindi, utilizzando una lunghezza d'onda appropriata, si può convertire selettivamente un isomero nell'altro. Un altro punto di forza è l'assenza di reazioni secondarie che competano con l'isomerizzazione.

Fig. 1.1



Conformazioni del *trans*- e *cis*-azobenzene con i numeri relativi agli atomi principali

Tra le più importanti applicazioni proposte per il cromoforo azobenzenico si possono citare materiali, reagenti chimici e molecole biologicamente attive con proprietà fotomodulabili, memorie ottiche, reticoli per diffrazione e macchine molecolari. Tutte queste applicazioni sono essenzialmente basate sulle variazioni di geometria e sulle proprietà elettroniche indotte dalla fotoisomerizzazione (vedi le rassegne [1 – 8] ed alcuni articoli più recenti [9 – 21]).

Quando un campione di azobenzene è esposto a radiazione con intensità costante raggiunge uno stato fotostazionario: il rapporto trans/cis dipende dalla competizione tra la fotoisomerizzazione e il rilassamento termico $cis \rightarrow trans$. Quello che conta in questo processo sono la lunghezza d'onda e l'irradianza della luce eccitante, le rese quantiche $\Phi_{cis \rightarrow trans}$ e $\Phi_{trans \rightarrow cis}$ e la costante cinetica $K_{cis \rightarrow trans}$. La resa quantica di fotoisomerizzazione $\Phi = (\text{numero di molecole isomerizzate})/(\text{numero di fotoni assorbiti})$ dipende dalla lunghezza d'onda; nei più comuni solventi: $\Phi_{cis \rightarrow trans} \approx 0,5$ e $\Phi_{trans \rightarrow cis} \approx 0,25$ per l'eccitazione $n \rightarrow \pi^*$; per l'eccitazione $\pi \rightarrow \pi^*$ $\Phi_{cis \rightarrow trans} \approx 0,4$ e $\Phi_{trans \rightarrow cis} \approx 0,15$ [22 – 30]. Se l'irradianza è sufficientemente alta, il rilassamento termico si può considerare trascurabile e il rapporto delle concentrazioni fotostazionarie è

$$\frac{[cis]}{[trans]} = \frac{\epsilon_{trans} \Phi_{trans \rightarrow cis}}{\epsilon_{cis} \Phi_{cis \rightarrow trans}} \quad (1.1)$$

Qui ϵ_{trans} ed ϵ_{cis} sono i coefficienti di estinzione molare. Naturalmente, quando l'azobenzene è inserito in un intorno chimico che impone vincoli alle geometrie, le rese quantiche possono essere molto diverse; in particolare $\Phi_{trans \rightarrow cis}$ può scendere a valori molto piccoli [25]. Alcuni di questi casi sono di grande interesse, per l'azione meccanica che l'azobenzene esercita sul suo intorno, causando modifiche strutturali e spostando equilibri chimici grazie alla fotoisomerizzazione.

Visto il notevole interesse applicativo rappresentato dalla reazione di fotoisomerizzazione del cromoforo azobenzenico, molti studi teorici e computazionali hanno cercato di delucidare i meccanismi alla base della isomerizzazione fotoindotta, dando soprattutto rilievo alla descrizione degli stati elettronici eccitati a cui accede l'azobenzene a seguito di irraggiamento, e cioè gli stati eccitati di singoletto.

A causa di limitati approcci sperimentali a supporto, gli stati elettronici eccitati dell'azobenzene meno studiati sono certamente gli stati di tripletto. Questi stati eccitati, soprattutto lo stato ad energia inferiore, T_1 , suscitano un discreto interesse, in primo luogo per la possibilità di isomerizzazione previa sensitizzazione. Come vedremo, a proposito della fotoisomerizzazione sensitizzata è interessante accertare se la superficie di energia potenziale del tripletto eccitato incrocia quella dello stato fondamentale, fenomeno per cui si avrebbe un'accelerazione del processo di decadimento con un effetto diretto sulla resa quantica di fotoisomerizzazione. Un'altra possibilità da accertare riguarda l'eventuale passaggio della reazione termica attraverso lo stato di T_1 , come già ipotizzato in precedenti lavori [50, 51], accompagnato, quindi, da un'abbassamento dell'energia di attivazione del processo.

Una volta accertata con sufficiente accuratezza la relazione tra le superfici di energia potenziale di T_1 e di S_0 , tali quesiti potrebbero trovare risposta sfruttando la decennale esperienza che il nostro gruppo di ricerca ha accumulato nei confronti della fotochimica dell'azobenzene, con particolare riguardo ai metodi di simulazione di dinamica molecolare semiclassica.

Lo scopo generale di questo tirocinio è stato quindi di investigare tramite vari metodi di chimica computazionale la superficie di energia potenziale dello stato elettronico di tripletto T_1 , sia lungo la coordinata di inversione (angolo NNC) che lungo quella di torsione (diedro CNNC), con particolare riguardo alla differenza di energia $T_1 - S_0$.

Capitolo 2

Fotofisica dell'azobenzene

2.1 Strutture e geometrie molecolari

La geometria del trans-azobenzene (d'ora in poi, TAB) nel suo stato elettronico fondamentale è stata oggetto di numero discussione perché gli anelli fenilici possono ruotare facilmente fuori del piano del gruppo CNNC, e perché questo tipo di rotazione può essere favorita in alcuni ambienti (soluzioni, strutture cristalline o mesofasi). Molti studi sperimentali e teorici hanno messo in evidenza sia strutture planari (simmetria C_{2h}) che con gli anelli fenilici ruotati (C_2 o C_i) [31 – 37]. L'argomento è stato esaminato da Briquet et al, che conclusero a favore della struttura planare, almeno per la molecola isolata, sulla base di accurati calcoli ab initio [43]. Anche uno studio della transizione $n \rightarrow \pi^*$, formalmente proibita per simmetria alla geometria di equilibrio, conferma che la struttura sia planare, ma con barriere di potenziale piuttosto basse (5–6 kcal/mol) per la rotazione attorno ai legami N–C [40].

Per il cis-azobenzene (CAB) uno studio di diffrazione a raggi X [41] ha mostrato una struttura non planare di simmetria C_2 , con un angolo diedro CNNC di circa 8° e gli anelli fenilici ruotati di $53,3^\circ$ rispetto al piano definito dagli atomi NNC. Questa conformazione può essere spiegata considerando l'impedimento sterico degli anelli fenilici che, se fossero sullo stesso piano, sarebbero molto vicini in questa conformazione. Calcoli ab initio DFT confermano la struttura ruotata per il CAB [38, 39] con gli angoli diedri NNCC di circa 55° – 125° .

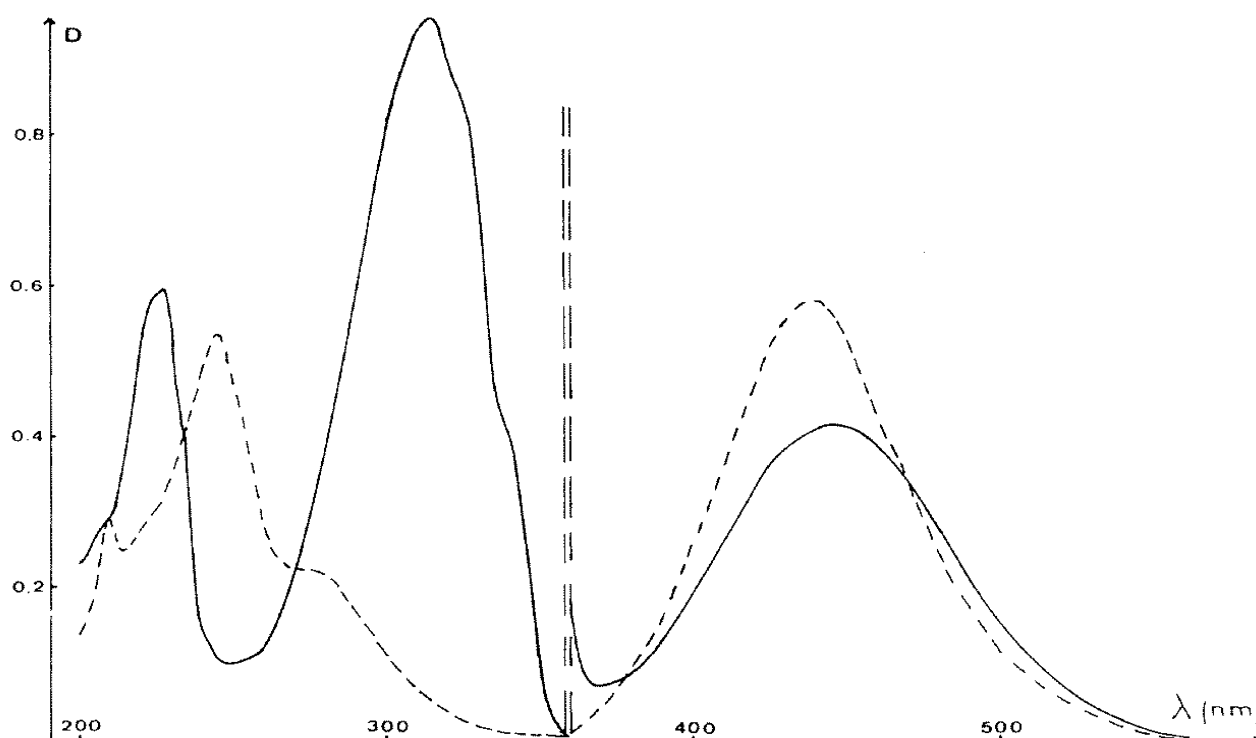
2.2 Gli stati di singoletto: i dati sperimentali

Gli spettri UV–Vis (Fig. 2.1) di entrambi gli isomeri dell'azobenzene in soluzione [24, 25] sono caratterizzati da due bande di assorbimento che rappresentano, rispettivamente, la transizione $S_0 \rightarrow S_1$ e una sovrapposizione delle transizioni $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_3$, $S_0 \rightarrow S_4$ [39, 40, 42]. Nella regione del visibile, la transizione $S_0 \rightarrow S_1$ corrisponde ad un'eccitazione elettronica perpendicolare dall'orbitale di non legame n all'orbitale di antilegame π^* con il massimo di intensità a circa 440 nm per entrambi gli isomeri. Per l'isomero trans con simmetria C_{2h} , questa transizione è proibita. I due orbitali interessati, n e π^* , hanno rispettivamente simmetria A_u e B_u , quindi la simmetria dello stato

risultante è B_g . Poiché le componenti del dipolo hanno simmetria ungerade, alla geometria di equilibrio il dipolo di transizione è nullo. Al contrario, la transizione $\pi \rightarrow \pi^*$, a circa 320 nm, è di simmetria B_u , pertanto è forte e permessa.

Per l'isomero cis, che appartiene al gruppo puntuale di simmetria C_2 , sia la transizione $n \rightarrow \pi^*$ ($\lambda_{\max} \approx 440$ nm) che quella $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\lambda_{\max} \approx 280$ nm) hanno simmetria B . La prima è debole, mentre la seconda è relativamente forte. Comunque, se confrontate con quelle del TAB, la banda $n \rightarrow \pi^*$ del CAB è più intensa di circa un fattore tre, mentre quella $\pi \rightarrow \pi^*$ è più debole.

Fig. 2.1



Spettro di assorbimento nel visibile-UV di TAB e CAB (rispettivamente linee piene e tratteggiate), in cicloesano [26]. L'assorbanza si riferisce ad un cammino ottico di 1 cm e le concentrazioni sono: 10^{-3} M (trans) e $0.46 \cdot 10^{-3}$ M (cis), nella parte destra dello spettro; $4.5 \cdot 10^{-5}$ M (uguale per trans e cis) nella parte sinistra.

2.3 Gli stati di tripletto: i dati sperimentali

Come già accennato in precedenza, esperimenti capaci di descrivere chiaramente le proprietà chimico-fisiche degli stati di tripletto nell'azobenzene sono piuttosto rari. Dal punto di vista spettroscopico, Shashoua attribuì per primo nel 1960 un valore pari a circa 2,3 eV all'energia del T_1 mediante misure di dispersione rotatoria magneto-ottica [44]. Tale tecnica, che consiste nel

registrare uno spettro di assorbimento del potere ottico rotatorio disperso indotto da un campo magnetico (M-ORD), rivela per l'azobenzene la presenza di un picco associato alla rotazione magnetica intorno ai 540 nm, esterno alla banda della transizione “singoletto-singoletto”. Tale picco suggerì quindi a Shashoua l'insorgenza di fattori ulteriori rispetto, ad esempio, ad un effetto Cotton, per cui associò il suddetto picco ad una transizione $S_0 \rightarrow T_1$. La conclusione di Shashoua è tuttavia da considerarsi priva di concretezza, perché, ad un confronto con spettri successivi di dicroismo circolare magnetico (M-CD) di azobenzene e derivati [45], non si riscontrano picchi alle stesse lunghezze d'onda.

Nel 1981 Monti et al [46] ottennero indirettamente informazioni sull'energia del T_1 , analizzando tramite spettrofotometria cinetica flash le costanti di velocità di quenching associate al trasferimento di energia da composti aromatici ad entrambi gli isomeri dell'azobenzene. Energie adiabatiche pari a 1,52 eV e 1,78 eV furono determinate per gli stati elettronici T_1 nel TAB e nel CAB. Le energie degli stati di tripletto attribuite ai sensitizzatori utilizzati negli articoli di Monti e Bortolus [27, 46] sono derivate da spettroscopia di fosforescenza e corrispondono alle lunghezze d'onda di massima emissione. Perciò, ipotizzando che il trasferimento di energia durante la sensitizzazione non sia avvenuto con un meccanismo “Franck – Condon”, è plausibile pensare che le energie di tripletto di TAB e CAB abbiano valori più elevati di quelli determinati da Monti et al.

Recentemente, uno studio di Dubecky et al [47] ha permesso di ottenere una misura diretta dell'energia di transizione verticale per il TAB in fase gassosa per mezzo di spettroscopia di perdita d'energia elettronica (*Electron Energy Loss Spectroscopy*, EELS). In accordo con dei calcoli Quantum Monte Carlo (QMC) descritti nello stesso articolo, secondo tale studio, il T_1 – TAB si troverebbe ad un'energia di 2,04 eV sopra allo stato fondamentale. Nello stesso modo è stata misurata l'energia dello stato T_2 del TAB corrispondente a 2,70 eV.

Osservando con attenzione gli spettri riportati dagli autori si nota però che il picco relativo alla transizione $S_0 \rightarrow T_1$ non è ben risolto, ma si mostra anzi come una coda verso il rosso della banda $S_0 \rightarrow T_2$. Tale bassa risoluzione dello spettro EELS, insieme alla grande differenza rispetto al valore trovato da Monti et al (1,58 eV), spinge ancora a pensare, pure per questi esperimenti molto recenti, che la determinazione dell'energia dello stato T_1 sia alquanto approssimativa.

In conclusione, viste le poche e discordanti misure sperimentali, al fine di determinare le energie dello stato T_1 per il TAB e per il CAB, si è reso necessario un obbligatorio e rigoroso approccio computazionale, di cui nella sezione 3.2 si riportano gli sviluppi precedenti questo lavoro.

Capitolo 3

Gli stati di tripletto dell'azobenzene

Passiamo adesso ad una descrizione dei principali lavori teorici e computazionali che hanno consentito di investigare, fino ad oggi, le superfici di energia potenziale dello stato elettronico T_1 nei due isomeri dell'azobenzene. Ma prima di addentrarci nei dettagli della letteratura, una breve nota generale sugli stati di tripletto.

3.1 Gli stati elettronici di tripletto: una definizione teorica

Gli stati elettronici delle molecole vengono comunemente classificati secondo il modello degli orbitali molecolari (MO), che consente di interpretarne le proprietà, almeno qualitativamente. Al modello MO corrisponde un formalismo molto conveniente per il calcolo, noto come metodo di Hartree-Fock, (HF) o Self-Consistent-Field (SCF), storicamente il più usato nelle applicazioni di chimica computazionale, anche se negli ultimi venti anni è stato progressivamente soppiantato dai metodi basati sulla Teoria del Funzionale della Densità (DFT), per i quali però valgono ancora le considerazioni che seguono.

Per un solo elettrone, la funzione d'onda si può scrivere come prodotto di fattore spaziale e fattore di spin:

$$\psi(x, y, z, s) = \phi(x, y, z) \sigma(s) \quad (3.1)$$

Infatti, spin e moto orbitale sono completamente indipendenti, se si trascurano i termini magnetici nell'hamiltoniano. La variabile di spin, s , è la componente del momento angolare intrinseco della particella, lungo un dato asse. La funzione di spin $\sigma(s)$ per un elettrone assume solo due valori, a seconda se $s = 1/2$ oppure $s = -1/2$ (in unità di \hbar); avremo funzioni $\alpha(s)$ e $\beta(s)$, definite da:

$$\begin{array}{ll} \alpha(1/2) = 1 & \alpha(-1/2) = 0 \\ \beta(1/2) = 0 & \beta(-1/2) = 1 \end{array} \quad (3.2)$$

Nel contesto della chimica quantistica, il fattore spaziale $\Phi(x,y,z)$ è chiamato orbitale atomico o

molecolare e il prodotto $\Phi(x,y,z)\sigma(s)$ è detto spin-orbitale.

L'idea base del modello MO è quella della separazione dei moti: si considera il moto di ogni elettrone come indipendente da quello di tutti gli altri, quindi si vorrebbe scrivere la funzione d'onda come un prodotto di fattori monoelettronici. In realtà, il moto di più particelle identiche non è mai veramente indipendente, neppure in prima approssimazione, perchè esso deve obbedire a precise leggi di simmetria per lo scambio di coppie di particelle. In particolare, una funzione d'onda multielettronica deve essere antisimmetrica, ossia cambiare di segno quando si permutano le coordinate spaziali e di spin di due elettroni qualsiasi.

Qualunque funzione d'onda può essere antisimmetrizzata, prendendo la somma delle funzioni che ne derivano permutando in tutti i modi possibili le coordinate delle particelle, e attribuendo ad ogni termine il segno + o - a seconda della parità della permutazione. Invece che un semplice prodotto, la funzione d'onda per molti elettroni è quindi un prodotto antisimmetrizzato di fattori monoelettronici; se ψ_i indica uno spin-orbitale e $k_1, k_2 \dots k_n$ è una delle $n!$ permutazioni possibili degli indici degli elettroni, abbiamo:

$$\psi(1,2,\dots,n) = (n!)^{-1/2} \sum (-1)^p \varphi_1(k_1) \varphi_2(k_2) \dots \varphi_n(k_n) \quad (3.3)$$

La somma corre su tutte le permutazioni degli elettroni e p è la parità della permutazione, cioè il numero di scambi di due elettroni che realizzano quella permutazione. L'espressione (3.3) è il determinante della matrice di elementi $A_{ij} = \psi_i(j)$, detto determinante di Slater. Gli spinorbitali devono essere tutti diversi, altrimenti il prodotto antisimmetrizzato sarebbe nullo; in altre parole, ogni orbitale può contenere al massimo due elettroni, uno con spin α e uno con spin β .

Uno stato elettronico di tripletto è caratterizzato da tre combinazioni lineari di determinanti di Slater per (almeno) due elettroni in due orbitali diversi in cui la funzione spaziale Φ è antisimmetrica, mentre la parte di spin σ è simmetrica:

$$\psi_T^1 = \frac{\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)}{\sqrt{2}} \alpha(1)\alpha(2) \quad (3.4)$$

$$\psi_T^2 = \frac{\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)}{\sqrt{2}} \beta(1)\beta(2) \quad (3.5)$$

$$\psi_T^3 = \frac{\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)}{\sqrt{2}} \frac{\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}} \quad (3.6)$$

essendo le tre funzioni spaziali identiche, se si trascurano i termini di accoppiamento magnetico, i tre stati prendono collettivamente il nome di “tripletto”.

3.2 Lo studio teorico dei tripletti: lo stato dell'arte

Le prime stime teoriche circa la superficie di energia potenziale del T_1 nell'azobenzene si trovano in uno studio immediatamente successivo al già citato articolo di Monti et al [47], dove gli stessi autori riferirono di aver determinato l'energia del tripletto più basso, di natura $n\pi^*$, corrispondente a 1,24 eV ed a 1,37 eV, rispettivamente per CAB e TAB, mediante calcoli ab initio SCF CI (notare la differenza con i risultati sperimentali degli stessi autori, [48]). Il metodo CI, acronimo di “interazione di configurazioni”, rientra fra le tecniche di chimica quantistica post Hartree-Fock. La differenza fondamentale fra il metodo HF e quello CI sta nella considerazione della correlazione elettronica: se infatti nel primo l'utilizzo di una solo determinante di Slater non consente di trattare la correlazione, a meno di quella imposta dall'antisimmetria fra elettroni con spin parallelo, nel secondo la funzione è costruita come combinazione lineare di più determinanti. L'ottimizzazione variazionale dei coefficienti di combinazione tiene conto automaticamente della correlazione elettronica al fine di abbassare l'energia degli stati elettronici.

Successivamente, in un studio del 2003 [50], Gagliardi et al affermarono di aver confermato la natura orbitalica $n\pi^*$ dello stato T_1 per i due isomeri CAB e TAB. Per strutture con torsione del doppio legame $N=N$, trovarono un sostanziale e progressivo mix di stati $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$ (stato elettronico T_2) man mano che l'angolo di torsione $CNNC$ si avvicinava intorno ai 90° . Per mezzo di calcoli ab initio con B3LYP/TD-DFT e ottimizzazioni di geometria, gli autori riferirono di aver determinato, innanzitutto, energie di transizione verticale pari a 1,94 eV per il CAB e 1,48 eV per il TAB. In secondo luogo, vennero determinate le geometrie e le corrispondenti energie adiabatiche per il minimo della coordinata di torsione, situato a 1,21 eV, e per quello che identificarono come uno stato di transizione del secondo ordine della curva di inversione, avente un'energia di 2,10 eV sopra al minimo del TAB S_0 .

Il metodo utilizzato dagli autori per il calcolo delle superfici di energia potenziale del T_1 , noto come TD-DFT (*Teoria del Funzionale della Densità Dipendente dal Tempo*), consiste nell'applicare la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo allo stato elettronico fondamentale del sistema, perturbato da un debole campo elettrico oscillante, uniforme nello spazio e variabile nel tempo. L'effetto del campo elettrico applicato sulla densità elettronica ρ dello stato fondamentale viene

quindi correlato ad una somma di termini, legati alle differenze tra l'energia dello stato fondamentale E_0 e quelle degli stati eccitati E_j . Se queste differenze di energia sono calcolate alla geometria ottimizzata dello stato fondamentale, corrispondono alle energie di transizione verticale nel modello Franck – Condon. Tuttavia, calcolando direttamente con metodi DFT l'energia di S_0 alle varie geometrie e sommandola alla differenza $E_j - E_0$ ottenuta tramite TD-DFT è possibile, come hanno riportato Gagliardi et al, calcolare la superficie di energia potenziale dello stato eccitato considerato.

Avendo trovato una barriera lungo la coordinata di inversione ed un minimo di potenziale lungo la coordinata torsionale, Gagliardi et al conclusero che la torsione del diedro CNNC fosse di gran lunga preferita nel meccanismo di fotoisomerizzazione *cis* \rightarrow *trans* sensitizzata rispetto al processo di inversione.

Nello stesso studio, gli autori riportarono ulteriori valori per le energie del T_1 , ottenute per mezzo di calcoli CASPT2 : 1,68 eV per il CAB e 1,83 eV per il TAB. I calcoli CASPT2, effettuati con una base di Pople 6 – 31G* e uno spazio attivo 14/12, ovvero 14 elettroni in 12 orbitali molecolari, consistono nell'applicare la teoria delle perturbazioni al secondo ordine a funzioni d'onda di riferimento ottenute tramite precedenti calcoli CASSCF. Questo tipo di calcolo, facente parte del più ampio insieme di tecniche MCSCF (*Multi-Configurational Self-Consistent Field*), è un'estensione del metodo CI in cui vengono ottimizzati non solo i coefficienti dei determinanti presenti nella combinazione lineare, ma anche i coefficienti dei singoli orbitali molecolari.

In una pubblicazione successiva [51] Cembran et al, sempre a livello CASPT2, trovarono che l'isomerizzazione nello stato elettronico fondamentale presentava, lungo il percorso di torsione del doppio legame N=N, uno stato di transizione a circa 1,65 eV a partire dal TAB S_0 . Questo dato è da confrontare con il valore di 1,76 eV per il percorso di inversione, trovato da Gagliardi et al [50] con B3LYP/DFT. Lo stato di transizione torsionale risultava quindi più alto della superficie di energia potenziale del T_1 , suggerendo dunque che le due PES si incontrassero e dunque ci fosse la possibilità di un InterSystem Crossing (ISC) da T_1 a S_0 . Dunque, il decadimento di T_1 veniva ritenuto molto più efficiente seguendo il meccanismo di torsione, trovando peraltro degli accoppiamenti spin – orbita di circa 20 cm^{-1} , sufficienti a favorire il fenomeno di ISC, la cui velocità sarebbe stimata intorno ai 10^{11} s^{-1} , per cui il tripletto avrebbe una vita molto breve.

Un'ulteriore osservazione circa il punto di incrocio a minore energia fra la curva del fondamentale e la curva del tripletto, lungo la coordinata CNNC, dava conforto al fatto che la resa quantica di fotoisomerizzazione per il processo *cis* \rightarrow *trans* fosse circa 100 volte superiore a quella *trans* \rightarrow *cis*, essendo tale punto di incrocio più vicino al TAB che al CAB e sostanzialmente coincidente con il minimo della curva di torsione del T_1 .

Nel 2011, Cusati et al, del gruppo di ricerca in cui è stato condotto questo tirocinio, pubblicarono un articolo [52] riguardante l'applicazione di un hamiltoniano semiempirico per la simulazione degli stati eccitati nell'azobenzene. In tale studio, gli autori sfruttarono un approccio semiempirico CI basato su orbitali molecolari SCF con numeri di occupazione fluttuanti (noto come FOMO-CI, vedi [53]), capace di descrivere gli stati elettronici eccitati a più bassa energia in maniera simile ad un calcolo CASSCF. Rispetto al CASSCF, il FOMO-CI è di più rapida elaborazione e si coniuga bene con le approssimazioni semiempiriche. Teresa Cusati e colleghi riportarono quali energie di transizione verticale: 1,61 eV per la transizione $S_0 \rightarrow T_1$ nel TAB e 1,57 eV per la stessa nel CAB. Vennero calcolate anche le energie del minimo del T_1 per la curva di torsione, stante 1,11 eV sopra al minimo S_0 – TAB, e l'energia dello stato fondamentale alla geometria ottimizzata del rotamero T_1 , corrispondente a 1,40 eV, quindi al di sopra del tripletto. Appare evidente che i valori riportati in questo studio risultano minori dei calcoli TD-DFT, CASSCF e CASPT2 prima menzionati, ad indicare l'opportunità futura di una riparametrizzazione dello stesso hamiltoniano, utilizzando dati computazionali e sperimentali più recenti e coerenti fra loro, al fine di perfezionare l'approccio semiempirico FOMO-CI per il calcolo dei tripletti.

Molto recentemente, Dubecky et al riferirono [49] di un loro studio sugli stati elettronici eccitati dell'azobenzene, in particolare del TAB, nel quale sfruttarono due approcci combinati, uno sperimentale mediante EELS e uno computazionale mediante QMC (*Quantum Monte Carlo*). Più precisamente, la strategia di calcolo seguita consistette in quattro passaggi successivi: 1) ottimizzazioni di geometria tramite DFT con funzionale B3LYP, 2) costruzione delle funzioni d'onda di prova (*trial*) con CASSCF “troncato”, 3) ottimizzazione delle funzioni d'onda *trial* con metodi VMC (*Variational Monte Carlo*) e 4) simulazioni delle energie di transizione verticale tramite DMC (*Diffusion Monte Carlo*).

Nello studio, gli autori riportarono, quale energia di eccitazione verticale per la transizione $S_0 \rightarrow T_1$ nel TAB, il valore di 1,89 eV (da confrontare con i già menzionati 2,04 eV determinati per via spettroscopica). Come negli studi precedentemente citati, anche Dubecky et al sostennero che il meccanismo torsionale fosse preferito per la fotoisomerizzazione attraverso lo stato di tripletto e, a sostegno di ciò, calcolarono l'energia del T_1 alla geometria dello stato di transizione torsionale dello stato fondamentale, corrispondente a 1,40 eV, senz'altro minore dei circa 1,8 eV dell' S_0 .

I risultati pubblicati da Dubecky et al possono essere giudicati, sia per l'accuratezza intrinseca dei calcoli QMC, sia per la buona corrispondenza con i risultati spettroscopici, i più completi e precisi mai ottenuti nel caso del T_1 – TAB. Va tuttavia sottolineato che l'effettiva sostanza di tali studi risulta mancante nel fatto che non vi è né stata una globale simulazione della PES dello stato di tripletto, né almeno un calcolo delle energie di transizione verticale per altre

geometrie cruciali della curva di torsione. Un'altra osservazione, stavolta per lo stato fondamentale, valida sia per gli studi di Dubecky et al che per altri calcoli DFT precedenti, sta nel fatto che tale metodo di chimica quantistica, basandosi essenzialmente su un solo determinante, similmente ad un calcolo HF, non riesce a mantenere una buona accuratezza nel caso di geometrie molecolari dove si ha una parziale torsione di un doppio legame; per tale motivo, osservando le PES relative ad S_0 calcolate con DFT si nota, alla geometria corrispondente il rotamero, un punto di discontinuità, ad indicare che vi sono due soluzioni distinte.

Per chiarire quale sia il livello di conoscenza globale sull'azobenzene, ed in particolare sullo stato di tripletto T_1 di questa molecola, ecco un quadro riassuntivo di alcune grandezze *target* riscontrabili in letteratura:

Tab. 3.1 Energie sperimentali e calcolate per gli stati S_0 e T_1 .

	$\Delta E^{FC}(T_1)$ TAB	$\Delta E^{FC}(T_1)$ CAB	$\Delta E^{ADIA}(T_1)$ TAB	$\Delta E^{ADIA}(T_1)$ CAB	$E^{MIN}(T_1)$ - $E^{TAB}(S_0)$	$\Delta E(S_0)$ CAB-TAB	$E^{TS-ROT}(S_0)$ - $E^{TAB}(S_0)$	$E^{TS-INV}(S_0)$ - $E^{TAB}(S_0)$
Fotocalorim. ¹	/	/	/	/	/	0,52	/	/
M – ORD ²	2,3	/	/	/	/	/	/	/
Sensitizzaz. ³	1,52	1,26	/	/	/	/	/	/
EELS ⁴	2,04	/	/	/	/	/	/	/
SCF – CI ³	1,37	1,24	/	/	/	/	/	/
FOMO-CI ⁵	1,61	1,57	/	/	1,11	0,61	2,17	1,93
DFT/TD-DFT ⁶	1,48	1,28	~1,36	~0,86	1,25	0,67	2,14	1,76
SA-CASSCF ⁶	1,73	1,41	/	/	1,30	0,71	1,80	/
SA-CASPT2 ⁶	1,83	1,68	/	/	1,25	0,52	1,65	/
QMC ⁴	1,89	/	/	/	1,40 ⁷	0,50	1,80	/

ΔE^{FC} indica l'energia di transizione verticale da S_0 a T_1 , mentre ΔE^{ADIA} indica l'energia dal minimo del TAB – S_0 ai minimi del TAB – T_1 e del CAB – T_1 , e dal minimo del CAB – S_0 . ¹ vedi rif. [44]; ² vedi rif. [45]; ³ vedi rif. [47]; ⁴ vedi rif. [49]; ⁵ vedi rif. [52]; ⁶ vedi rif. [50, 51], ⁷ questo dato si riferisce alla geometria del TS rotazionale per S_0 .

Capitolo 4

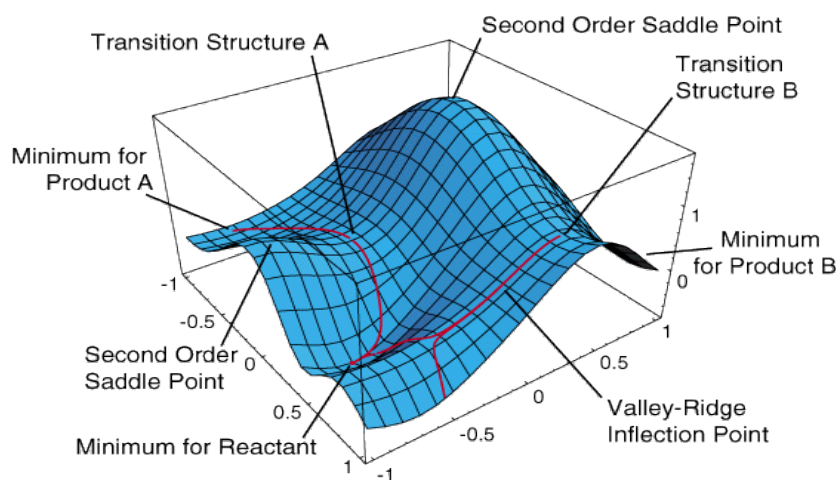
Lo stato elettronico T_1 : uno studio computazionale

Nella presente sezione di questo elaborato verranno presentati e discussi i risultati ottenuti con varie strategie di calcolo riguardo alla superficie di energia potenziale dello stato elettronico T_1 nel cromoforo azobenzenico. Prima di passare in rassegna i vari metodi utilizzati, va detto che la massima parte dei calcoli eseguiti avevano lo scopo di effettuare delle “ottimizzazioni di geometria”.

4.1 Metodi di calcolo e ottimizzazioni di geometria: la teoria

Un'ottimizzazione di geometria (GO) è un procedimento matematico che consente di trovare i punti stazionari di una funzione a più variabili, generalmente dei minimi corrispondenti a strutture molecolari come conformeri o isomeri, o dei punti di sella corrispondenti agli stati di transizione di una reazione chimica, e dunque di effettuare un'analisi topologica della PES (*Potential Energy Surface*) (Fig. 4.1) dello stato elettronico a cui ci si riferisce. Naturalmente, nell'ambito della chimica quantistica, il concetto di PES è basato sull'approssimazione di Born – Oppenheimer, secondo la quale le variabili che descrivono i nuclei di una molecola sono sostanzialmente indipendenti dalle coordinate che descrivono il moto degli elettroni. Dunque, un'ottimizzazione opera sulla PES quale funzione multidimensionale delle variabili nucleari.

Fig. 4.1



Rappresentazione grafica di una superficie di energia potenziale (PES).

Esistono vari metodi per eseguire una GO, ma in tutti i fondamenti matematici sono praticamente gli stessi:

- affinché un punto sia un minimo locale o globale, associato quindi a delle strutture di equilibrio, è necessario che il gradiente della funzione che descrive la PES sia nullo e che la matrice hessiana, ovvero la matrice delle derivate seconde, abbia tutti gli autovalori positivi;
- affinché un punto corrisponda ad una sella, e sia associabile ad una struttura di transizione, è necessario che il gradiente sia ancora nullo in tale punto della PES e la matrice hessiana abbia o tutti gli autovalori positivi e uno negativo (stato di transizione del primo ordine), oppure tutti gli autovalori con valore negativo (stato di transizione di ordine $n > 1$).

Le tecniche computazionali utilizzate durante le ottimizzazioni di geometria in questo tirocinio, ossia il semiempirico FOMO – CI, il CASSCF, e il DFT fanno uso nei rispettivi programmi di calcolo (MOPAC per il semiempirico, Molpro per il CASSCF, Gaussian09 per il DFT) di tre particolari metodi per il calcolo dei punti critici di una superficie di energia potenziale, rispettivamente: l'algoritmo Steepest Descent (SD), l'algoritmo Eigenvector Following (EF) e l'algoritmo di Berny.

Adesso che abbiamo visto con quale approccio fisico–matematico ci si è rivolti al problema dell'investigare la PES del T_1 dell'azobenzene, vediamo nel dettaglio i risultati ottenuti coi vari metodi di calcolo.

4.1 Metodi di calcolo e ottimizzazioni di geometria: i risultati

Semiempirico

- Programma utilizzato: MOPAC 2002 [54];
- La caratteristica fondamentale di questo metodo sta nell'approccio FOMO-CI semiempirico. Gli stati elettronici misti e le geometrie distorte, tipiche di un processo fotochimico, vengono infatti meglio descritte con funzioni d'onda CI. Per ottenere orbitali adatti a descrivere la rottura di legami o altre situazioni di quasi degenerazione caratteristiche di gusci aperti, il processo SCF è stato modificato mediante l'uso di numeri d'occupazione fluttuanti:

$$n_i = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi\omega}} \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} e^{-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_i)^2}{2\omega^2}} d\varepsilon \quad (4.1)$$

dove il numero d'occupazione n_i dell'orbitale i -esimo dipende dall'energia dello stesso ε_i ; ε_f indica l'energia del livello di Fermi ottenuta imponendo che la somma di tutti i numeri d'occupazione sia uguale al numero di elettroni totali. Solo il set di OM che sono attivi nella CI hanno numeri d'occupazione variabili, fra 0 e 2, mentre gli altri hanno o $n_i = 2$ o $n_i = 0$. Il parametro Gaussiano ω (valore adottato, $\omega = 0,1$ a.u.), che può essere considerato come un parametro addizionale semiempirico, viene scelto per assicurare la convergenza del calcolo SCF e ridurre la dipendenza dello spazio attivo di OM dalla geometria.

La scelta attualmente utilizzata per l'azobenzene pone nello spazio attivo 7 orbitali occupati e 6 orbitali virtuali. Di questi, i tre OM occupati a più alta energia e l'OM virtuale più basso sono rispettivamente i due orbitali π e π^* e i due doppietti non condivisi presenti sugli atomi di azoto.

Tab. 4.1 Risultati semiempirici FOMO-CI con parametri di ref. [52]

Geometria	E(S ₀)	E(T ₁)	E(S ₀) vs. TAB	E(T ₁) vs. TAB
TAB – S₀	-1972,276129	-1970,661425	0,000	1,615
TAB – T₁	-1971,674798	-1971,090004	0,601	1,186
ROT – T₁	-1970,877065	-1971,165667	1,399	1,110
CAB – S₀	-1971,668202	-1970,102180	0,608	2,174
CAB – T₁	-1970,468284	-1970,778057	1,808	1,498

Sia le energie assolute, che quelle relative sono in eV. E(S₀) vs. TAB e E(T₁) vs. TAB si riferiscono alla differenza di energia rispetto al minimo TAB – S₀. I minimi vincolati TAB – T₁ e CAB – T₁ sono stati ottenuti fissando il diedro CNNC rispettivamente a 180° e 0°.

Per assicurare una buona accuratezza delle PES, soprattutto per gli stati eccitati, è necessaria la riparametrizzazione dell'hamiltoniano semiempirico, nel nostro caso AM1 (*Austin Model 1*, basato sull'approssimazione per cui si trascurano gli integrali di overlap tra funzioni di base centrate su atomi diversi). Con i parametri attualmente in uso si ottengono i risultati esposti in tabella 1. Probabilmente la differenza di energia T₁ – S₀ risulta alquanto sottovalutata; alla geometria CAB (cioè col diedro CNNC fissato a 0°) ottimizzata per T₁ si avrebbe un'inversione nell'ordine energetico dei due stati.

CASSCF & CASPT2

- Programma utilizzato: Molpro 2010 [55];
- I calcoli sono basati su procedure “state – specific” (SS-CASSCF) e “state-averaged” (SA-CASSCF). Nel primo caso, vengono calcolate le energie dei singoli stati elettronici con la molteplicità di spin voluta, mentre nel secondo si minimizza la media delle energie di più stati. Si utilizzano una base gaussiana di Pople 6 – 31G* e uno spazio attivo 6/4, ossia 6 elettroni in 4 orbitali molecolari (i due orbitali π e π^* e i due doppietti non condivisi presenti sugli atomi di azoto).

Tab. 4.2 Risultati SS-CASSCF(6,4) con base 6-31G*

Geometria	E(S ₀)	E(T ₁)	E(S ₀) vs. TAB	E(T ₁) vs. TAB
TAB – S₀	-569,137337	-569,034359	0,000	2,802
TAB – T₁	-568,944185	-569,049307	5,256	2,395
ROT – T₁	-569,053817	-569,060707	2,273	2,085
CAB – S₀	-569,111715	-569,012379	0,697	3,400
CAB – T₁	-569,081349	-569,027246	1,523	2,996

Tab. 4.3 Risultati SS-CASSCF(6,4)+CASPT2 con base 6-31G*

Geometria	E(S ₀)	E(T ₁)	E(S ₀) vs. TAB	E(T ₁) vs. TAB
TAB – S₀	-570,906683	-570,832928	0,000	2,001
TAB – T₁	-570,710255	-570,848328	5,345	1,588
ROT – T₁	-570,834493	-570,858397	1,964	1,314
CAB – S₀	-570,881314	-570,812212	0,690	2,571
CAB – T₁	-570,851074	-570,830999	1,513	2,059

Sia le energie assolute, che quelle relative sono in eV. E(S₀) vs. TAB e E(T₁) vs. TAB si riferiscono alla differenza di energia rispetto al minimo TAB – S₀. I minimi vincolati TAB – T₁ e CAB – T₁ sono stati ottenuti fissando il diedro CNNC rispettivamente a 180° e 0°.

Il metodo CASSCF con lo spazio attivo relativamente piccolo che abbiamo utilizzato (Tab. 4.2) fornisce differenze di energia S₀ – T₁ troppo alte (difetto abbastanza tipico), in confronto a quelle sperimentali e teoriche di tabella 3.1. I risultati migliorano con la correzione perturbativa CASPT2: $\Delta E^{\text{FC}}(\text{S}_0\text{--T}_1) = 2,00$ e $1,88$ per TAB e CAB, rispettivamente. Li possiamo confrontare con quelli di Gagliardi et al [50], ottenuti anch'essi con CASPT2 ma utilizzando un procedimento “state – averaged” e uno spazio attivo 14/12. I nostri valori sono un po' più alti, ma con la stessa differenza

tra CAB e TAB. A questo livello T_1 passa S_0 lungo il percorso torsionale, ma rimane più alto di S_0 ai due estremi CAB e TAB anche dopo ottimizzazione.

Sia col metodo CASSCF che col metodo CASPT2 sono state fatte numerose prove, utilizzando spazi attivi più grandi (10/8, 14/12, 18/12, 18/14), ma con scarso se non peggior risultato, per la difficoltà nel far combaciare gli orbitali presenti nello spazio attivo dell' S_0 con quelli nello spazio attivo del T_1 . Per esempio, l'orbitale π^* e il più basso fra i due orbitali non leganti degli azoti in molti casi non erano presenti nello spazio attivo.

Si è dunque convinti che il difetto principale dei calcoli svolti con tali metodi stia nell'aver scelto una procedura “state – specific”, come si fa solitamente per due stati a spin diverso. Per le difficoltà incontrate, si è quindi deciso di non tentare di studiare, almeno per il momento, le PES del T_1 con CASSCF e CASPT2. Calcoli successivi del nostro stesso gruppo hanno mostrato che la procedura “state – averaged” per S_0 e S_1 produce uno spazio attivo più stabile.

DFT & TD-DFT

- Programma utilizzato: Gaussian09 [56];
- Come già fatto nei precedenti calcoli ab initio, la base di Pople scelta per questa metodologia è stata la 6 – 31G*. Particolarmente importante, nonché cruciale in ogni tipo di simulazione basata sulla teoria del funzionale della densità, è stata la scelta del funzionale da utilizzare. Prove preliminari col funzionale B3LYP non hanno dato risultati convincenti (una differenza di energia da TAB a CAB nel fondamentale un po' troppo grande, pari a 0,66 eV). Considerato che i contributi energetici dispersivi possono avere un ruolo non di poco conto nello stabilizzare le interazioni fra i due anelli fenilici dell'isomero CAB, si è optato per il funzionale wB97XD, sviluppato da Head-Gordon et al [57], al quale sono associate correzioni per l'energia di dispersione. Inoltre, tale funzionale include le cosiddette correzioni “long – range”, che consentono di sopperire alla sottostima dell'energia di stati a trasferimento di carica, difetto comune di molti funzionali;
- a differenza dei precedenti esempi di calcoli DFT discussi in letteratura [50], abbiamo costruito punto per punto le curve di isomerizzazione del T_1 , sia lungo la coordinata di torsione che lungo quella di inversione, ottimizzando direttamente lo stato tripletto tramite Wb97xd/DFT; abbiamo quindi evitato il difetto del metodo TD-DFT, basato su un calcolo DFT per lo stato fondamentale che fallisce alla geometria del rotamero (diedro CNNC $\approx 90^\circ$);
- le energie di transizione verticale sono quindi state ottenute sia mediante calcoli TD-DFT

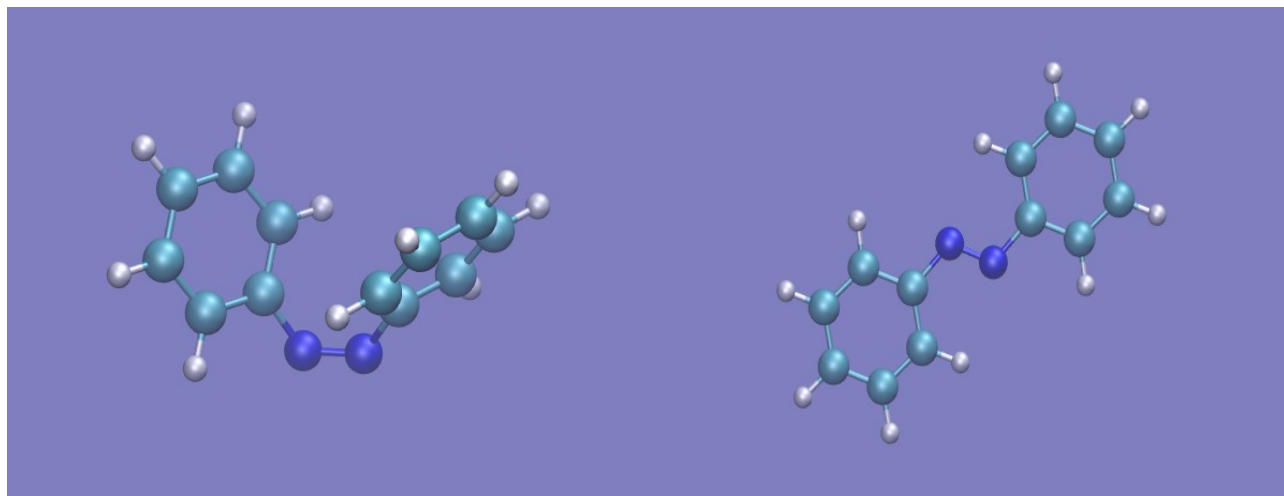
alle geometrie ottimizzate CAB e TAB dello stato fondamentale, sia calcolando direttamente l'energia del T_1 alle stesse geometrie.

Tab. 4.4 Risultati Wb97xd/DFT con base 6-31G*

Geometria	$E(S_0)$	$E(T_1)$	$E(S_0)$ vs. TAB	$E(T_1)$ vs. TAB
TAB – S_0	-572,558891	-572,484156	0,000	2,034
TAB – T_1	-572,536856	-572,501131	0,600	1,572
PerpINV – S_0	-572,493559	-572,473650	1,778	2,319
PerpINV – T_1	-572,487168	-572,479157	1,952	2,170
ROT – T_1	-572,482764	-572,513482	2,071	1,236
CAB – S_0	-572,539484	-572,468210	0,528	2,468
CAB – T_1	-572,509136	-572,484792	1,354	2,016

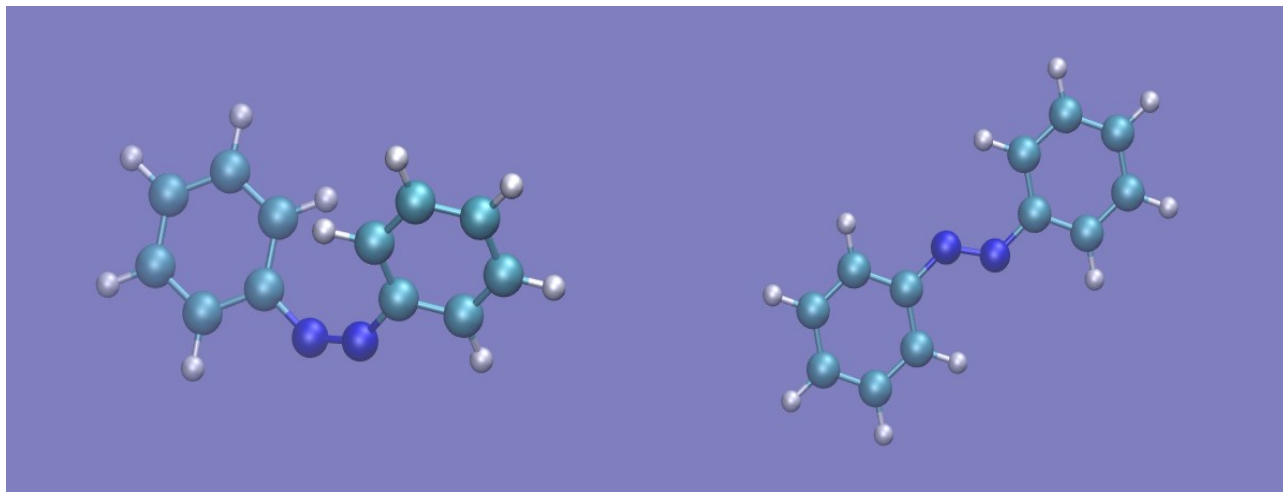
Le energie assolute sono in unità atomiche (a.u.) e le differenze di energia sono in eV. Le $\Delta E^{FC}(S_0 - T_1)$ indicano le energie di eccitazione verticale, mentre le ΔE^{ADIA} si riferiscono alla differenza di energia fra il minimo TAB – S_0 e i minimi delle altre geometrie.

Fig. 4.2



Geometrie ottimizzate CAB – S_0 e TAB – S_0 con Wb97xd/DFT

Fig. 4.3



Geometrie ottimizzate CAB – T₁ e TAB – T₁ con Wb97xd/DFT

I valori di ΔE^{FC} ottenuti con DFT e TD-DFT sono rispettivamente 2,03 e 1,94 eV per il TAB; 1,94 e 1,76 per il CAB. Si nota un buon accordo, per quanto riguarda l'isomero TAB, con i risultati sperimentali ($\Delta E^{\text{FC}} = 2,04$ eV) e teorici ($\Delta E^{\text{FC}} = 1,89$ eV) raccolti da Dubecky et al, e con quelli di Gagliardi et al. per entrambi gli isomeri. Più in particolare, il calcolo DFT fornisce valori verso l'estremo più alto tra quelli accettabili se consideriamo i metodi più accurati, mentre il TD-DFT si colloca verso il centro dell'intervallo.

4.2 PES e curve di isomerizzazione: lo stato T₁

Visto il buon rapporto costo/qualità dei calcoli DFT, abbiamo utilizzato questo metodo per determinare le curve di isomerizzazione dell'azobenzene nello stato elettronico T₁ sia lungo la coordinata di inversione NNC che lungo quella di torsione CNNC.

Fig. 4.4

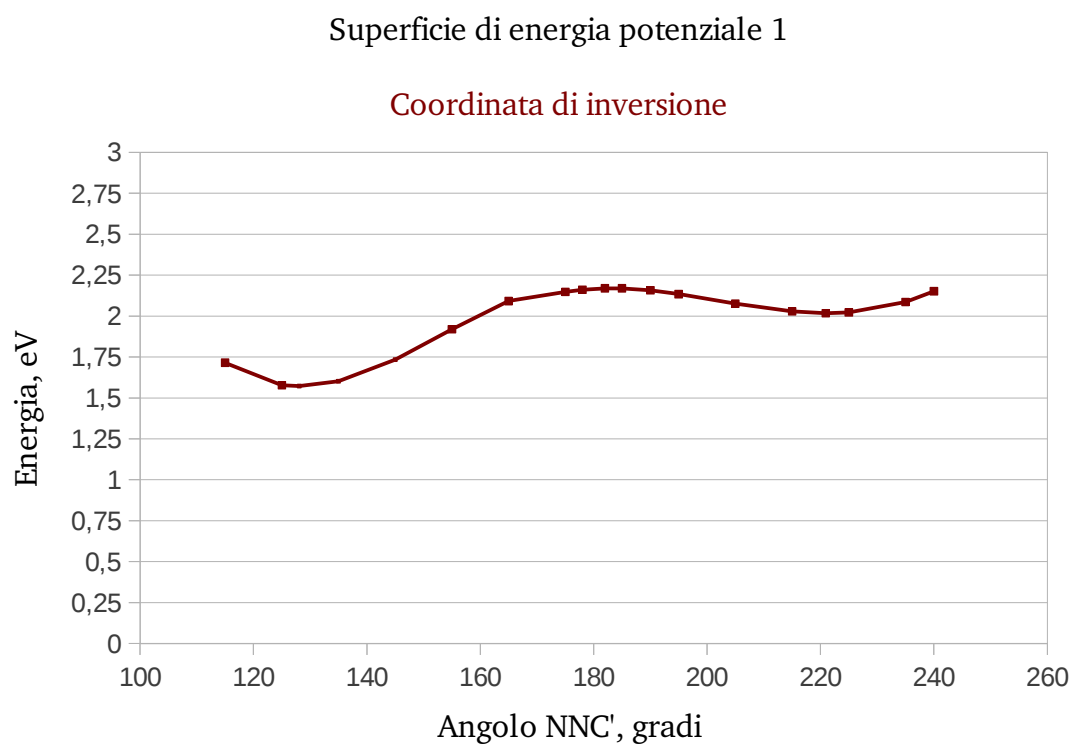
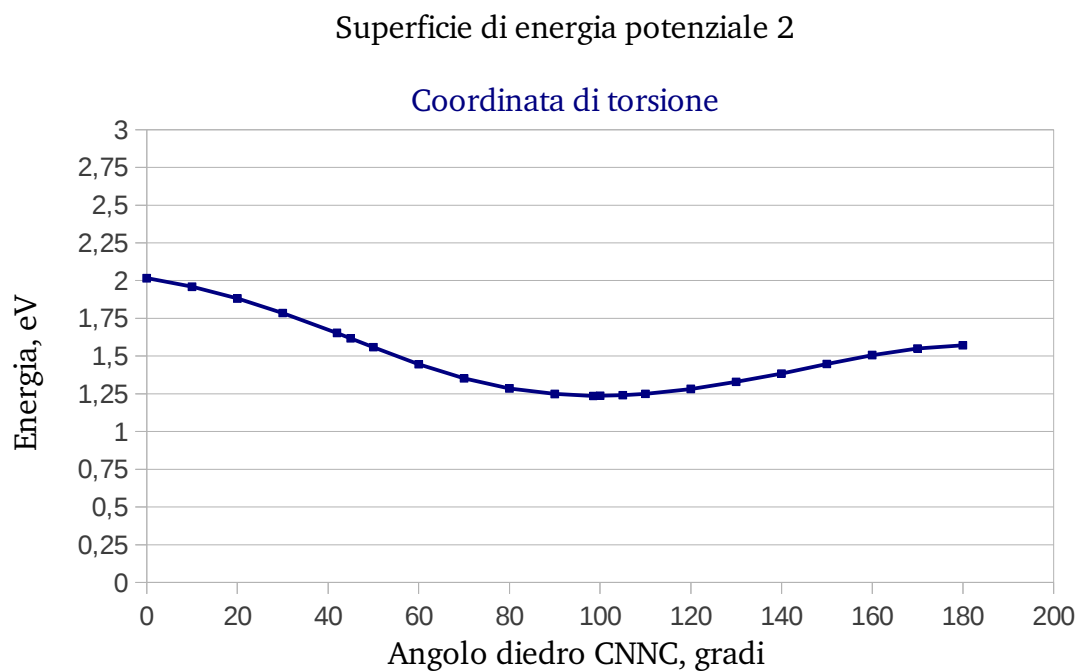


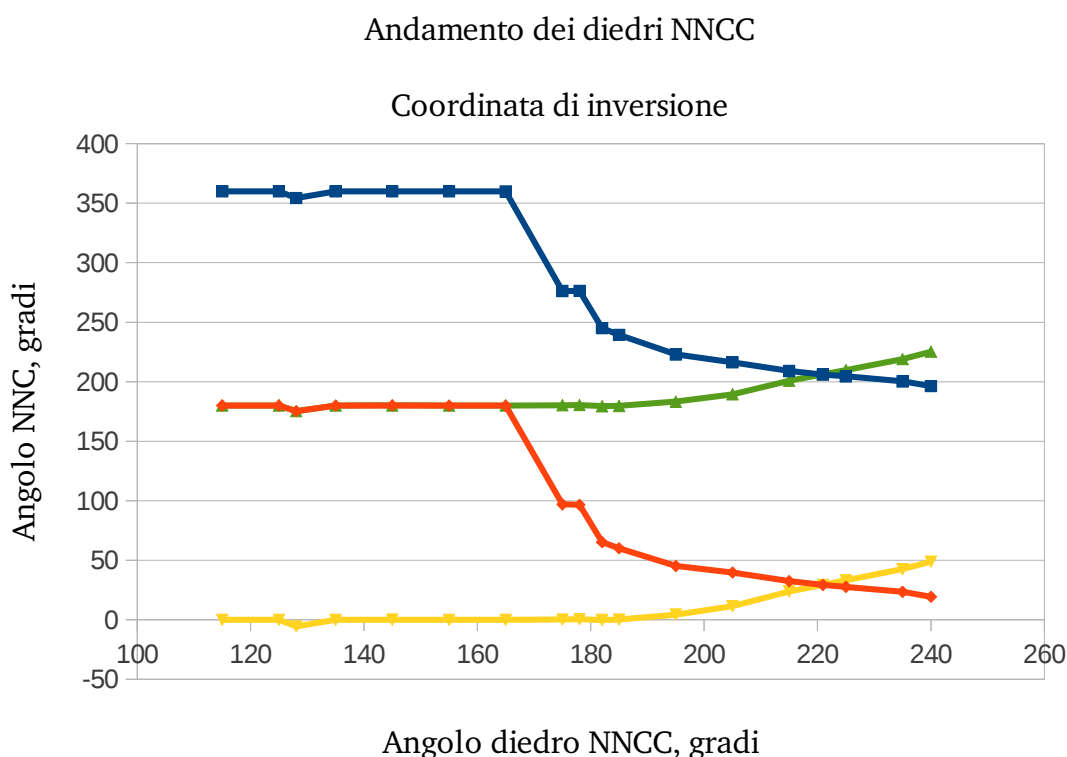
Fig. 4.5



I punti su ciascuna curva si riferiscono alle differenze di energia adiabatiche (in eV) dal minimo del TAB – S_0 al minimo di energia calcolato per ogni geometria.

Le figure 4.4 e 4.5 rappresentano le due PES costruite fissando uno degli angoli di legame NNC e l'angolo diedro CNNC e ottimizzando tutte le altre coordinate. Nel primo caso, l'angolo NNC è stato fissato a valori dai 115° ai 178° per ciascun isomero. Va però sottolineato che, nel grafico, mentre i valori dell'angolo da 115° a 178° si riferiscono al TAB (CNNC fissato a 180°), gli angoli da 182 a 240 si riferiscono all'isomero CAB (CNNC = 0°), ossia: $NNC' = NNC^{TAB} = 360^\circ - NNC^{CAB}$. Nella PES di torsione, invece, il diedro CNNC assume valori da 0° (CAB) a 180° (TAB) ed entrambi gli angoli NNC sono ottimizzati. In entrambe le curve di isomerizzazione, l'energia riportata in ordinata è definita come differenza dal minimo del TAB – S_0 al valore calcolato per T_1 ad ogni valore della coordinata.

Fig. 4.6

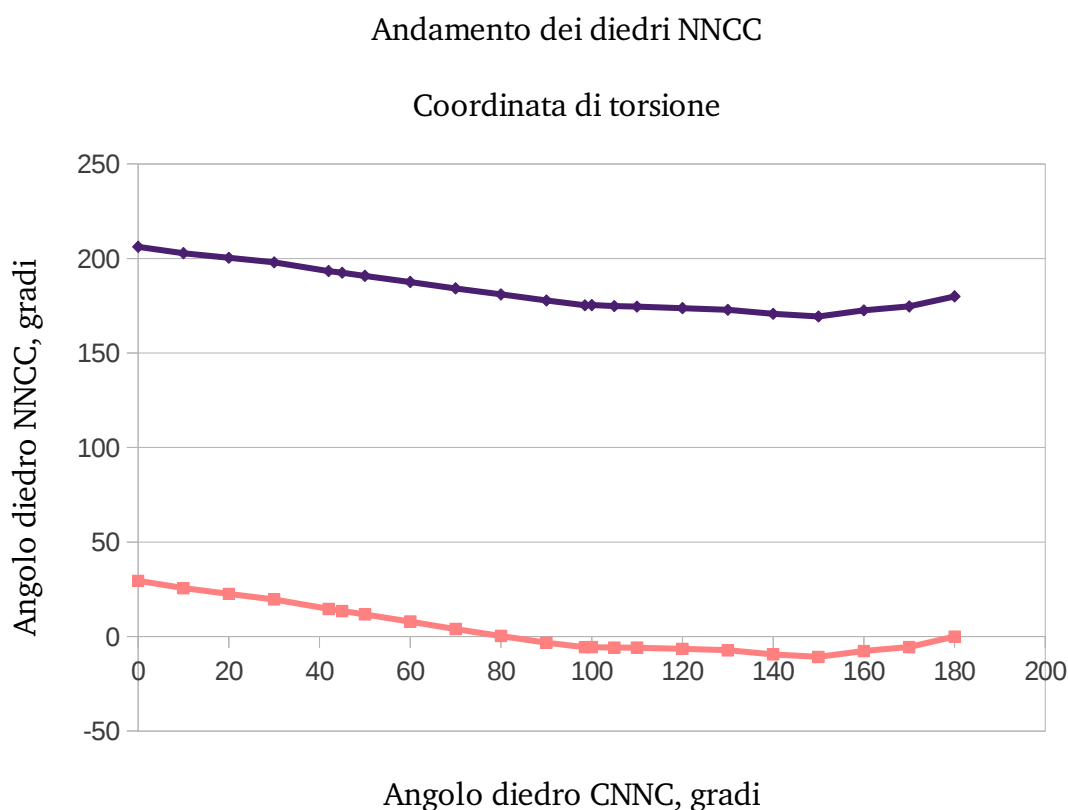


In **azzurro** e in **arancione** sono riportati i valori dei due diedri NNCC relativi ad un anello fenilico dell'azobenzene, mentre in **verde** e in **giallo** sono riportati i valori dei diedri dell'altro anello.

Come è possibile notare dalla figura 4.6 i quattro diedri NNCC mostrano una particolare dipendenza dall'angolo di legame NNC: due di questi rimangono sostanzialmente planari (NNCC $\approx 180^\circ$) per tutto il grafico, escluso l'intorno dai 175° ai 185°, dove mostrano delle sorte di

discontinuità, dovute anche alla diversa scrittura della geometria della molecola (z-matrix) nelle ottimizzazioni per il TAB e in quelle per il CAB, ma indicanti il passaggio da una struttura non planare che è rappresentata dallo stato di transizione del T_1 noto appunto come invertomero o PerpINV – T_1 . Anche l'altra coppia di diedri, relativa all'anello fenilico cui non è stato imposto un valore fissato dell'angolo NNC, mostra un andamento peculiare, in cui fino ai 185° abbiamo valori prossimi a zero, seguiti, una volta raggiunto il PerpINV, da un progressivo spostamento verso i 50° .

Fig. 4.7



In **viola** e in **rosa** sono riportati i valori dei due diedri NNCC relativi a ciascuno dei due anelli fenilici dell'azobenzene.

In figura 4.7 sono riportati, come nel caso precedenti, i valori dei diedri NNCC in funzione stavolta dell'angolo diedro CNCC che è stato fatto variare nella curva di torsione. In questo caso i diedri NNCC sono soltanto due in quanto la z-matrix utilizzata nella curva di torsione è simmetrica per i due anelli fenilici. Come è facile notare, i valori degli NNCC si spostano da due valori non planari, quelli del CAB – T_1 , per poi progressivamente assestarsi intorno a 180° e 0° , indicanti le due strutture planari che si incontrano in questa curva di isomerizzazione di T_1 , il rotamero e il TAB.

Osservando le due curve di isomerizzazione si nota che, come già altri studi avevano indicato, la

coordinata di torsione è sicuramente quella per cui la superficie di energia potenziale del tripletto ha un minimo assoluto, il $\text{ROT} - T_1$, verso il quale è possibile andare sia partendo dal CAB che dal TAB. Al contrario, la PES costruita lungo la coordinata di inversione presenta sì due minimi, corrispondenti alle strutture di equilibrio $\text{CAB} - T_1$ e $\text{TAB} - T_1$, ma mostra anche un massimo intermedio, il $\text{PerpINV} - T_1$, che si trova a circa 2,17 eV sopra al $\text{TAB} - S_0$. Inoltre, mentre alla geometria dell'invertomero T_1 lo stato fondamentale si trova ben al di sotto del tripletto e molto vicino al suo minimo TAB, alla geometria del rotamero T_1 , abbiamo che S_0 si trova sopra al tripletto. È quindi lecito pensare che lo stato fondamentale incroci il T_1 lungo la coordinata di torsione in almeno due punti, nel mezzo dei quali sta appunto il $\text{ROT} - T_1$.

Occorre però tener conto che la descrizione DFT dello stato fondamentale intorno a $\text{CNNC} = 90^\circ$ non è adeguata, in quanto richiede una funzione d'onda multiconfigurazionale, capace di descrivere la rottura del legame π .

4.3 PES e curve di isomerizzazione: confronto fra T_1 ed S_0

Al fine di poter osservare contemporaneamente le curve di energia potenziale del T_1 e dello stato fondamentale riportiamo ora le quattro PES, due per l'inversione e due per la torsione. Per lo stato T_1 sono quelle ottenute con Wb97xd/DFT; per lo stato S_0 prendiamo i risultati ottenuti col metodo SA – CASSCF(6,4) + NEVPT2 nel nostro gruppo (NEVPT2 è un metodo basato sulla teoria delle perturbazioni come CASPT2; in generale è più costoso, ma computazionalmente più accurato del CASPT2).

Fig. 4.8

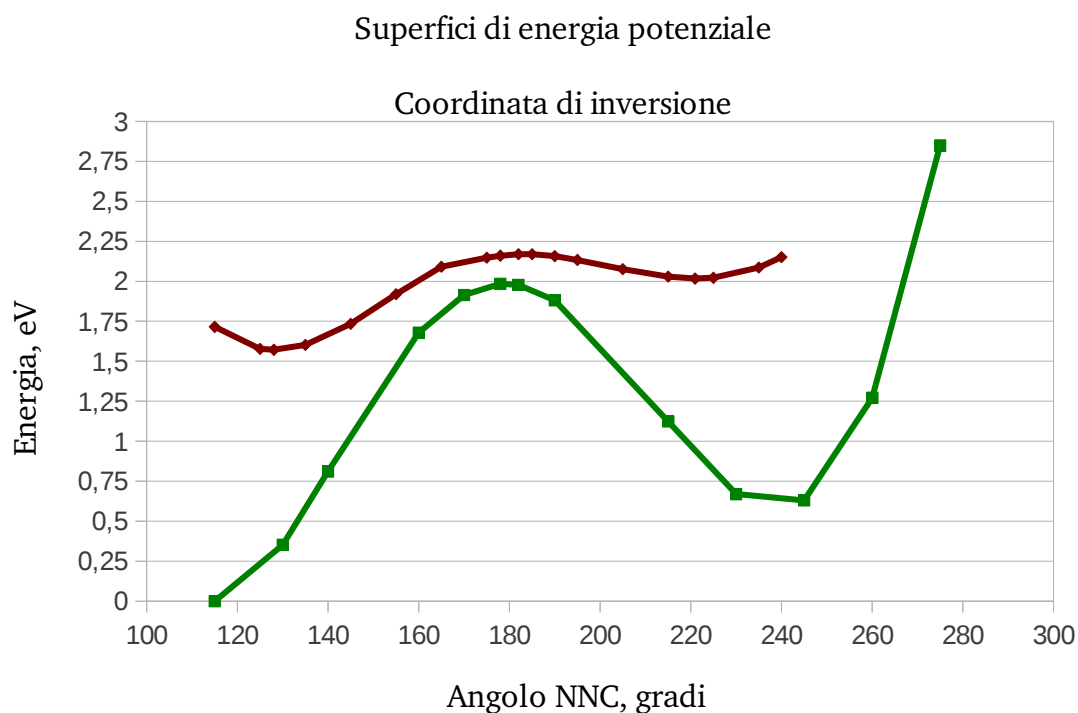
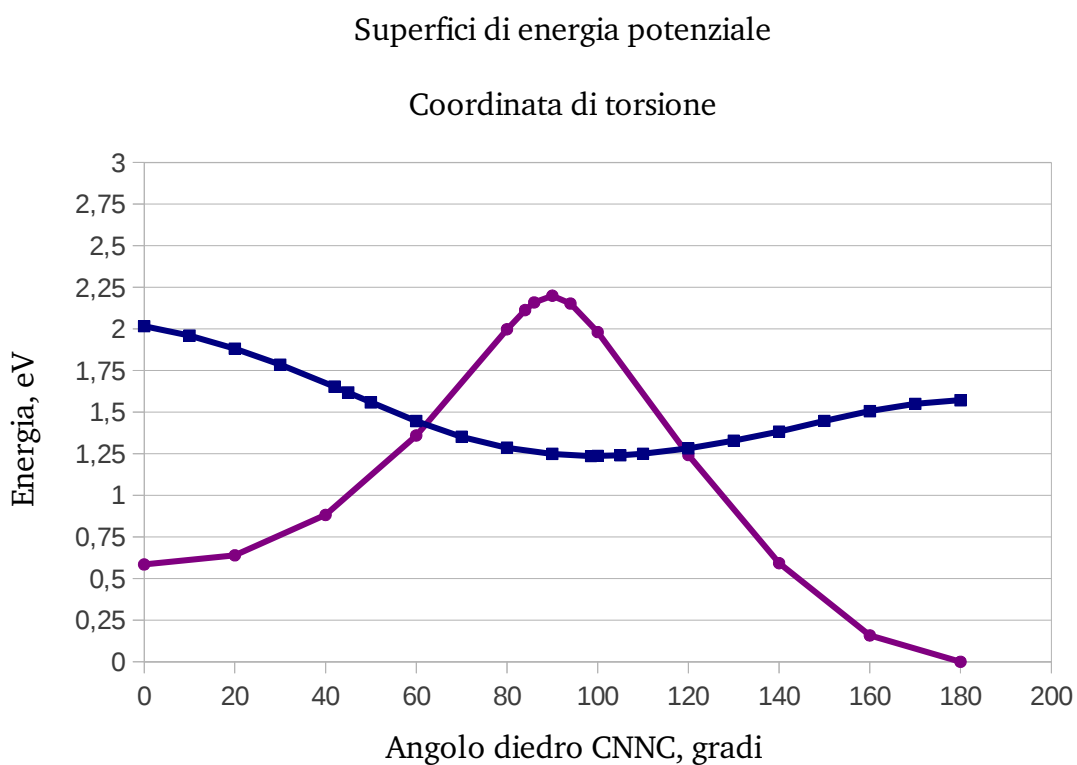


Fig. 4.9



I punti su ciascuna curva si riferiscono alle differenze di energia adiabatiche (in eV) dal minimo del TAB – S_0 al minimo di energia calcolato per ogni geometria. In rosso e in blu le curve del T_1 , mentre in verde ed in violetto le curve per S_0 .

Osservando le quattro curve di isomerizzazione si può avere un'idea, almeno qualitativa, su quale dei due meccanismi, fra l'inversione e la torsione, sia preferito per l'avvenimento del fenomeno di InterSystem Crossing fra i due stati elettronici T_1 ed S_0 . Per quanto infatti sia necessario ricordare che le PES per lo stato fondamentale e le PES per il tripletto sono state ottenute con due metodi di calcolo diversi, vedendole combinate insieme si può evincere che, nel caso della coordinata di torsione, S_0 presenta uno stato di transizione a 90° di circa 1 eV più alto in energia rispetto al minimo dello stato di tripletto (il ROT – T_1). Le due PES di torsione si incontrano quindi in due punti, uno intorno ai 60° e uno a circa 120° , rispettivamente prima e dopo il minimo di T_1 ed il TS di S_0 .

Se prendiamo in esame le curve di isomerizzazione dei due stati lungo la coordinata di inversione NNC, si nota che le due PES del fondamentale e del tripletto non si incontrano, sebbene i due stati di transizione, uno a circa 180° per l' S_0 e uno a circa 185° per il T_1 , siano distanti in energia meno di 0,25 eV.

Capitolo 5

Conclusioni

Ardo dal desiderio di spiegare, e la mia massima soddisfazione è prendere qualcosa di ragionevolmente intricato e renderlo chiaro passo dopo passo. È il modo più facile per chiarire le cose a me stesso.

Isaac Asimov

Prendendo in considerazione il metodo di calcolo finora più accurato di quelli presentati in letteratura, i risultati QMC di Dubecky et al, alla geometria dello stato di transizione torsionale di S_0 , pongono il T_1 ad un'energia di 1,40 eV e l' S_0 a 1,80 eV sopra allo stato fondamentale TAB. I risultati mostrati in figura 4.6 sembrano quindi essere almeno qualitativamente corretti: lo stato di tripletto ha un minimo nella superficie di energia potenziale lungo la coordinata di torsione sottostante il corrispondente rotamero dello stato fondamentale, e le due curve di energia si incrociano prima e dopo il minimo del tripletto o il punto di sella del fondamentale.

Gli incroci fra T_1 ed S_0 lungo la coordinata di torsione corrispondono a geometrie in cui le interazioni spin-orbita possono causare transizioni da T_1 ad S_0 . Partendo da un dato isomero, la transizione può avvenire prima di arrivare a metà percorso, con buona probabilità di tornare all'isomero di partenza, oppure dopo, favorendo l'isomerizzazione; se non avviene né al primo né al secondo incrocio, la velocità del moto torsionale potrebbe cambiare segno; d'altra parte, l'energia inizialmente concentrata lungo questa coordinata sarà dispersa nelle altre coordinate interne e (se presente) nel solvente, con esiti meno facilmente prevedibili. Ad esempio, ci possiamo chiedere se è possibile che la molecola rimanga intrappolata per un tempo significativo nel minimo di T_1 .

Sarebbe anche interessante indagare le differenze tra la dinamica che segue l'eccitazione del TAB o del CAB, ed il possibile ruolo di altri percorsi di isomerizzazione e decadimento, in primo luogo l'inversione che, soprattutto partendo da CAB, presenta una barriera decisamente modesta. A queste domande si può rispondere per mezzo di simulazioni della dinamica molecolare, che tengano conto delle transizioni causate dall'effetto spin-orbita [58]. Le tecniche di Surface Hopping sviluppate nel nostro gruppo permettono di eseguire questo tipo di simulazioni, purché si disponga di una parametrizzazione del metodo semiempirico FOMO-CI che fornisca superfici di energia potenziale accurate per i due stati coinvolti. Questa investigazione preliminare dello stato T_1 serve a preparare il terreno per un futuro studio della dinamica dell'InterSystem Crossing e della fotoisomerizzazione sensitizzata.

Bibliografia

- [1] M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, C. L. Brown, A. Credi, O. A. Matthews, S. P. Newton, F. M. Raymo, A. N. Shipway, N. Spencer, A. Quick, J. F. Stoddart, A. J. White and D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* 5 (1999) 860.
- [2] A. Masumi and D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* 5 (1999) 860.
- [3] A. N. Shipway and I. Willner, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 421.
- [4] R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi and M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 445.
- [5] C. Dugave and L. Demange, *Chem. Rev.* 103 (2003) 2475.
- [6] C. Cojocariu and P. Rochon, *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 1479.
- [7] K. G. Yager and C. J. Barrett, *J. Photochem. Photobiol. A* 182 (2006) 250.
- [8] W. R. Browne and B. L. Feringa, *Nature Nanotech.* 1 (2006) 25.
- [9] P. Camorani and M. P. Fontana, *Phys. Rev. E* 73 (2006) 011703.
- [10] Y. Yu and T. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 5416.
- [11] I. Vecchi, A. Arcioni, C. Bacchiocchi, G. Tiberio, P. Zanirato and C. Zannoni, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 3355.
- [12] A. Ambrosio, A. Camposino, P. Maddalena, S. Patané and M. Allegrini, *J. Microsc.* 229 (2008) 307.
- [13] D. Rais, Y. Zakrevskyy, J. Stumpe, S. Nešpøurek and Z. Sedláková, *Opt. Mater.* 30 (2008) 1335.
- [14] V. Ferri, M. Elbing, G. Pace, M. D. Dickey, M. Zharnikov, P. Samorì and M. A. Rampi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 4307.
- [15] T. Sasaki and J. M. Tour, *Org. Lett.* 10 (2008) 897.
- [16] K. Oki and Y. Nagasaka, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 333 (2009) 182.
- [17] M. Savoini, P. Biagioni, L. Duò and M. Finazzi, *Opt. Lett.* 34 (2009) 761.
- [18] V. Domenici, G. Ambrožic, M. Čopic, A. Lebar, I. Drevenšek-Olenik, P. Umek, B. Zalar, B. Zupančič and M. Žigon, *Polymer* 50 (2009) 4837.
- [19] M. Devetak, B. Zupančič, A. Lebar, P. Umek, B. Zalar, V. Domenici, G. Ambrožic, M. Žigon, M. Čopic and I. Drevenšek-Olenik, *Phys. Rev. E* 80 (2009) 050701
- [20] T. Yoshino, M. Kondo, J. Mamiya, M. Kinoshita, Y. Yu and T. Ikeda, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1361.
- [21] A. A. Beharry and G. A. Woolley, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 4422.

- [22] H. Rau and E. Lüddecke, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1616.
- [23] H. Rau, *J. Photochem.* 26 (1984) 221.
- [24] G. Zimmerman, L. - Y. Chow and U. - J. Paik, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3528.
- [25] D. Gegiou, K. A. Muszkat and E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 12.
- [26] J. Ronayette, R. Arnaud, P. Lebourgeois and J. Lemaire, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 1848.
- [27] P. Bortolus and S. Monti, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 648.
- [28] G. Gauglitz and S. Hubig, *J. Photochem.* 30 (1985) 121.
- [29] N. Siampiringue, G. Guyot, S. Monti and P. Bortolus, *J. Photochem.* 37 (1987) 185.
- [30] G. Granucci and M. Persico, *Theoret. Chem. Acc.* 117 (2007) 1131.
- [31] J. J. De lange, J. M. Robertson and I. Woodward, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 171 (1939) 398.
- [32] C. J. Brown, *Acta Crystallogr.* 21 (1966) 146.
- [33] A. Gruger, N. Le Calvé and P. Dizabo, *J. Chim. Phys.* 69 (1972) 291.
- [34] B. Kellerer, H. H. Hacker and J. Brandmüller, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 9 (1971) 903.
- [35] M. Traettenberg, I. Hilmo and K. Hagen, *J. Mol. Struct.* 39 (1977) 231.
- [36] J. A. Bouwstra, A. Schouten and J. Kroon, *Acta Crystallogr. C* 39 (1983) 1121.
- [37] D. R. Armstrong, J. Clarkson and W. E. Smith, *J. Phys. Chem. B* 99 (1995) 17825.
- [38] N. Biswas and S. Umapathy, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 5555.
- [39] P. Cattaneo and M. Persico, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 4739.
- [40] T. Cusati, G. Granucci, M. Persico and G. Spighi, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 194312.
- [41] A. Mostad and C. Romming, *Acta Chem. Scand.* 25 (1971) 3561.
- [42] I. Conti, M. Garavelli and G. Orlandi, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5216.
- [43] L. Briquet, D. P. Vercauteren, E. A. Perpète and D. Jacquemin, *Chem. Phys. Lett.* 417 (2006) 190.
- [44] A. W. Adamson, A. Vogler, H. Kunkely and R. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1298.
- [45] V. E. Shashoua, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5505.
- [46] G. Marconi and J. Houben, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 81 (1985) 975.
- [47] S. Monti, E. Gardini, P. Bortolus and E. Amouyal, *Chem. Phys. Lett.* 77 (1981) 115.
- [48] S. Monti, G. Orlandi and P. Palmieri, *Chem. Phys.* 71 (1982) 87.
- [49] M. Dubecký, R. Derian, L. Horvátová, M. Allan and I. Štich, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 20939.
- [50] L. Gagliardi, G. Orlandi, F. Bernardi, A. Cembran and M. Garavelli, *Theor. Chem. Acc.* 111 (2004) 363.

- [51] A. Cembran, F. Bernardi, M. Garavelli, L. Gagliardi and G. Orlandi, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 3234.
- [52] T. Cusati, G. Granucci, E. Martínez-Nuñez, F. Martini, M. Persico and S. Vásquez, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012), 98.
- [53] G. Granucci, M. Persico and A. Toniolo, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 10608.
- [54] J. J. Stewart, MOPAC 2000 and MOPAC 2002, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan.
- [55] H. - J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh et al., Molpro, version 2010, 1, a package of ab initio programs, 2010, <http://www.molpro.net>.
- [56] Gaussian 09, Revision A. 02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [57] J. - D. Chai and M. Head – Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 6615.
- [58] G. Granucci, M. Persico, G. Spighi, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 22A501.

Ringraziamenti

Per mia natura, ho reso molte persone partecipi dei miei affanni e delle mie soddisfazioni durante questi primi anni di università, tanto che forse neppure loro sanno di portare con sé un pezzetto di questo mio *triennale* fardello. Probabilmente dovrei ringraziarle tutte, senza distinzioni, ma in realtà alcune di loro in particolare hanno contribuito significativamente alla mia crescita personale durante questo intenso periodo della mia vita e, quindi, meritano uno specifico e profondo *GRAZIE*:

- il professor Maurizio Persico, mio relatore, che da subito si è mostrato disponibile ed entusiasta di farmi coltivare il mio amore per la chimica dandomi l'opportunità di partecipare con questo tirocinio alla sua attività di ricerca;
- il dottor Giovanni Granucci, mio insegnante e prezioso aiutante, che mai si è rifiutato di dedicarmi il suo tempo e di offrirmi un chiarimento o una spiegazione;
- la dottoressa Valentina Cantatore, mia unica compagna di lavoro, anch'ella disponibile a dispensare chiarimenti e a condividere con me i momenti più diversi di questo tirocinio;
- la mia famiglia, specialmente babbo, mamma e Filippo, che mi hanno sempre sostenuto in questi primi anni di formazione universitaria e che sempre saranno al mio fianco;
- i miei compagni di corso, in particolare Francesca, Marco e Massimiliano, con i quali ho stretto un'amicizia estremamente forte e con cui sono felice di aver passato ogni singolo momento universitario, condividendo tutto, ansie, paure ma anche gioie e tante risate;
- i miei amici, quelli più vicini, Andrea, Arianna, Francesco, Giorgio, Samuele, Tommaso e Valerio, i quali hanno saputo rallegrare questi anni, distraendomi quando serviva e ascoltandomi riflettere quando ne avevo bisogno;
- Cecilia, con la quale ho costruito in breve tempo un rapporto strettissimo, animato da un dolce sentimento di ineguagliabile forza, che è stata testimone di questi ultimi mesi, così importanti per la mia vita presente e futura.

Come ho detto prima i ringraziamenti non sono mai completi, neanche in questo caso, visto che molte altre persone hanno avuto un profondo significato per la mia breve esperienza, dai miei nonni ai miei amici di Intercultura. A loro va un enorme ringraziamento generale, che si unisce a quelli precedenti, nella speranza che io li sappia ricambiare per tutto ciò che hanno offerto a me.

Giacomo Melani, Aprile 2013